

Untersuchungen zur H-Brückenassoziation von Azaaromaten mit OH-Brücken—II. H-Brückenassoziationsgleichgewichte von 1,2,7,8-Dibenzacridin mit verschiedenen OH-Donatoren: Ein Vergleich ir-Spektroskopischer und uv-vis-Spektroskopischer Messungen

J. JUFFERNBRUCH und H.-H. PERKAMPUS

Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I, Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 26.43, D-4000 Düsseldorf 1, Federal Republic of Germany

(Received 2 May 1983)

Abstract—The equilibrium of association of 1,2,7,8-dibenzacridine with 7 different OH-donors was investigated in CCl_4 as solvent. The results show, that the values measured by infrared spectroscopy as well as by uv-vis-spectroscopy are identical within the respective accuracy limits.

1. EINLEITUNG

In einer vorhergehenden Arbeit hatten wir über die uv-vis-Spektren einiger H-Brückenassoziate zwischen Azaaromaten und 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) berichtet [1]. Die Möglichkeit, mit Hilfe der Derivativspektroskopie eine genaue Analyse dieser Systeme durchführen zu können, erlaubt es, die Assoziationsgleichgewichte im uv-vis-Bereich quantitativ zu erfassen. Dabei war es von besonderem Interesse, die Ergebnisse der Messungen im uv-vis- mit denen im IR-Bereich zu vergleichen.

Als Beispiel für diese Untersuchungen wurde das 1,2,7,8-Dibenzacridin als H-Brückenakzeptor ausgewählt, da das Absorptionsspektrum dieses Azaaromaten eine relativ weit vorgeschobene langwellige Absorptionsbande ($^1\text{L}_b$ -Bande) im Bereich von 24700–28600 cm^{-1} mit scharf ausgeprägter Schwingungsstruktur aufweist, die sich unter dem Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung bathochrom verschiebt.

Wasserstoffbrückengleichgewichte mit dieser Base lassen sich daher verhältnismäßig bequem auswerten, und auch geringe Wellenzahldifferenzen der Bandenmaxima sind noch hinreichend genau meßbar.

Um gleichzeitig den Einfluß unterschiedlicher Protonen-Donatoren zu erfassen, wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

Phenol,
 p-Fluorphenol,
 p-Chlorphenol,
 p-Bromphenol,
 3,4,5-Trichlorphenol,
 2,2,2-Trifluoräthanol,
 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol.

Da ir- und uv-vis-Messungen verglichen werden sollten, mußte als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff benutzt werden.

2. ASSOZIATIONSKONSTANTE

Die Assoziationskonstante K_c bei der Temperatur T ist gegeben zu:

$$K_{c,T} = \frac{[\text{AH} \dots \text{B}]_T}{[\text{AH}]_T [\text{B}]_T} \quad (1)$$

Die mit $[\dots]_T$ bezeichneten Gleichgewichtskonzentrationen sind in mol l^{-1} angegeben. Da die verwendeten Konzentrationen sehr gering gehalten werden konnten, wurden die Systeme im thermodynamischen Sinne als "ideal verdünnte Lösungen" betrachtet.

Die thermodynamischen Reaktionseffekte ΔG , ΔH , ΔS sind daher in der vorliegenden Arbeit stets auf den Standardzustand der ideal verdünnten Lösung im jeweiligen Lösungsmittel und auf die Litermolarität als Konzentrationsmaß bezogen. Sie können nach den bekannten thermodynamischen Beziehungen aus der Gleichgewichtskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit berechnet werden.

Die Gleichgewichtskonstante $K_{c,T}$ einer einfachen Assoziation des oben angegebenen Typs kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Da die Konzentrationsvariablen aus stöchiometrischen Gründen miteinander verknüpft sind, genügt es, eine der Gleichgewichtskonzentrationen durch Messung zu ermitteln. Damit ist die Gleichgewichtskonstante $K_{c,T}$ eindeutig bestimmt. Die Anfangskonzentrationen $[\text{B}]_{0,T}$ und $[\text{AH}]_{0,T}$ sind durch die Einwaagen m_B und m_{AH} gegeben:

$$[\text{AH}]_{0,T} = \frac{m_{\text{AH}}}{M_{\text{AH}} \cdot V_T}, \quad [\text{B}]_{0,T} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_T},$$

$M_{\text{AH},B}$: Molekulargewicht des Protonendonators bzw. der Base, V_T : Volumen der Lösung bei der Temperatur T .

3. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

3.1. Ir-Messungen

Die ir-Spektroskopie gehört zu den am häufigsten angewandten Methoden zur Bestimmung von H-Brücken-Assoziationsgleichgewichten und ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Innerhalb unserer früheren Arbeiten zur H-Brückenassoziation zwischen

Pyridin und seinen Derivaten als Akzeptoren und Phenol sowie Phenolderivaten als Donatoren im ir haben wir die Auswertung ausführlich beschrieben [2], so daß an dieser Stelle auf eine erneute Beschreibung verzichtet werden kann.

3.2. *Uv-vis-Messungen*

Von der linearen Konzentrationsabhängigkeit der Derivativspektren 1. Ordnung wurde bereits bei der Ermittlung der uv-vis-Spektren der reinen H-Brücken-Komplexe Gebrauch gemacht [1]. Da jedoch uv-vis-Verfahren zur Untersuchung von H-Brücken-Assoziationen weniger häufig angewandt werden, soll es an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Wie in der vorhergehenden Arbeit [1] gezeigt wurde, ist die 1L_b -Bande des Wasserstoffbrückenkomplexes des 1,2,7,8-Dibenzacridins zwar zu längeren Wellen verschoben, aber von ähnlicher Gestalt wie die entsprechende Bande der freien Base. Folglich gibt es bestimmte Stellen λ im Spektrum 1. Ordnung, an denen das Spektrum der einen Komponente praktisch nicht durch das der anderen unterlagert wird. Beim vorliegenden Beispiel in Abb. 1 ist dies an den Stellen λ_1 und λ_2 der Fall. Liegen beide Komponenten nebeneinander vor, so kann die freie Base an der Stelle λ_1 und der Komplex an der Stelle λ_2 allein gemessen werden.

Verfahren. Man bestimmt zunächst das Spektrum 1. Ordnung $E_{\lambda(B)}^0(\lambda)$ einer Stammlösung der reinen Base mit der Konzentration $[B]_{0,T}$. Durch Vergleich mit dem Spektrum 1. Ordnung des H-Brückenkomplexes (Stammlösung mit einem Überschuß an Protonendonator versetzen) ermittelt man die Stellen λ_m des Spektrums der freien Base, die nicht durch das Spektrum des H-Brückenkomplexes unterlagert sind. Das Spektrum des Gleichgewichtssystems $E_{\lambda(\text{ges})}$ setzt sich additiv aus dem Spektrum der im Gleichgewicht vorliegenden freien Base $E_{\lambda(B)}$ und dem Spektrum der

im H-Brückenkomplex gebundenen Base $E_{\lambda(K)}$ zusammen:

$$E_{\lambda(\text{ges})} = E_{\lambda(B)} + E_{\lambda(K)}.$$

Mit Hilfe des Eichspektrums $E_{\lambda(B)}^0$ der Stammlösung der reinen Base ergibt sich die jeweilige aktuelle Konzentration an freier Base bei der Temperatur T zu:

$$[B]_T = [B]_{0,T} \frac{E_{\lambda(B),T}}{E_{\lambda(B)}^0}.$$

Mit der Konzentration $[B]_T$ ist wiederum die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur T bestimmt.

3.3. *Fehlerbetrachtung*

Aus stöchiometrischen Gründen können die H-Brückenkomplex-Konzentrationen $[AH \dots B]$ und die Konzentration der jeweils nicht gemessenen Komponente (z. B. $[HA]$) aus den Differenzen:

$$[AH \dots B] = [B]_0 - [B],$$

$$[AH] = [AH]_0 - [B]_0 + [B],$$

bestimmt werden. Der Meßfehler, mit dem die Meßgröße (hier $[B]$) behaftet ist, wird um so weniger ins Gewicht fallen, je größer die Differenzen $[B]_0 - [B]$ und $[AH]_0 - [AH \dots B]$ sind. Die nicht gemessene Komponente sollte daher stets in ausreichendem Überschuß zugesetzt werden. Das gilt auch, wenn die Konzentration des Protonendonators $[AH]$ gemessen wird.

Hinzu kommt, daß sich die integrale Extinktion der OH-Streckschwingungen [3] und die Extinktion des 1L_b -Überganges der Base um 2 Größenordnungen unterscheiden. Aus diesen Gründen müssen für die beiden spektroskopischen Verfahren recht unterschiedliche Konzentrationsbedingungen gewählt werden:

$$\begin{array}{ll} [B]_0: \text{ca. } 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1} & [B]_0: 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1} \\ [HA]_0: \text{ca. } 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1} & [HA]_0: 10^{-4} - 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1} \end{array}$$

Trotz dieser verschiedenen Konzentrationsbereiche kommt es hinsichtlich der K_c -, ΔG -, ΔH - und ΔS -Werte zu recht guten Übereinstimmungen. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 5 bis 8 Einzelmessungen. Sie sind der besseren Vergleichbarkeit wegen auf 3 geltende Ziffern genau angegeben.

Die Fehlergrenze der Einzelwerte muß allerdings höher angesetzt werden: Nimmt man für die Konzentrationsmessung einen relativen Fehler von 2 bis 3 % an*, so erhält die Gleichgewichtskonstante K_c den doppelten Fehler (im günstigsten Fall), also ca. 5 %. Ebenso groß dürfte der Fehler des aus der Steigung des

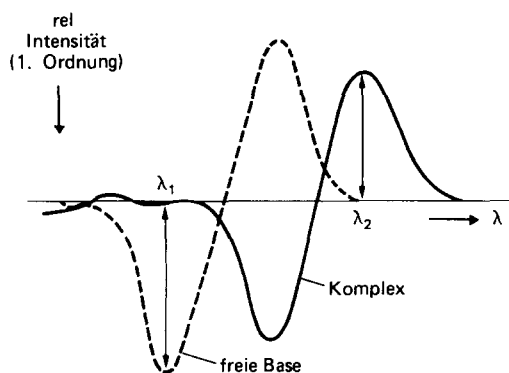


Abb. 1. Derivativspektren 1. Ordnung der langwelligen Bande des 1,2,7,8-Dibenzacridins (-----) freie Basen, (—) komplexiert. Diskussions. Text.

*Hierin ist auch schon der Temperaturfehler enthalten. Einwaagefehler sind vermutlich kleiner und werden nicht berücksichtigt.

Table 1. Thermodynamische Daten einiger Assoziationsgleichgewichte des 1,2,7,8-Dibenzacridins mit verschiedenen Protonendonatoren in Tetrachlokohlenstoff. Vergleich ir- und uv-vis-spektroskopischer Daten; $T = 293\text{ K}$

	$K_c [\text{l mol}^{-1}]$		$\Delta G_{oc} [\text{kJ mol}^{-1}]$		$\Delta H_{oc} [\text{kJ mol}^{-1}]$		$\Delta S_{oc} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	
	ir	uv-vis	ir	uv-vis	ir	uv-vis	ir	uv-vis
Phenol	51,0	49,7	-9,58	-9,52	-31,4	-31,3	-75	-74
4-Fluorphenol	79,8	84,4	-10,7	-10,7	-32,2	-31,4	-74	-71
4-Chlorphenol	123,0	124,0	-11,7	-11,7	-30,9	-31,0	-66	-66
4-Bromphenol	132,0	132,0	-11,9	-11,9	-32,0	-31,8	-69	-68
3,4,5-Trichlorphenol	578,0	569,0	-15,5	-15,5	-34,8	-35,5	-66	-68
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-isopropanol	257,0	277,0	-13,7	-13,7	-35,6	-35,3	-75	-74
2,2,2-Trifluoräthanol	~25,0*	23,8	-7,8*	-7,7	~-29*	-28,9	~-71*	-72

*Zur ir-Bestimmung des Systems Trifluoräthanol/DBA sind hohe Basekonzentrationen (bis zur Sättigung) erforderlich. Die Assoziationskonstante ist daher durch ir-Messung nicht genau bestimmbar.

Graphen $\ln K_c = f(1/T)$ ermittelten ΔH -Wertes sein. Für die Entropie ΔS , die sich aus dem Ordinatenabschnitt errechnet, ist der Fehler sicher noch größer, also zwischen 5 und 10%.

Störungen durch Konkurrenzgleichgewichte (Selbstassoziationen des Protonendonators und die Bildung von Kettenassoziationen des Typs $B \dots HA \dots HA \dots$) können unter den vorlie-

genden Konzentrationsbedingungen jedoch vernachlässigt werden, da die hier betrachteten Protonendonatoren R-OH und Ar-OH erst bei relativ hohen Konzentrationen eine meßbare Neigung zeigen, solche Konkurrenzreaktionen einzugehen.

4. ERGEBNISSE

In Tabelle 1 sind die thermodynamischen Daten der untersuchten Assoziationsgleichgewichte nach beiden Methoden in CCl_4 als Lösungsmittel zusammengestellt.

Wie ein Vergleich der Werte in der Tabelle erkennen läßt, stimmen die im ir- und uv-vis-Bereich ermittelten Daten ausgezeichnet überein. Dies zeigt auch Abb. 2, in der $\ln K_c$ gegen $1/T$ aufgetragen ist. Die Abstufung der K_c -Werte entspricht der Reihenfolge, die für das Phenol und die Phenolderivate ir-spektroskopisch, bei der H-Brückenassoziation mit Pyridin und seinen Methylderivaten festgestellt und diskutiert wurde [2].

Die hier gefundene Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der ir- und uv-vis-spektroskopischen Messungen hat aber eine wichtige Konsequenz: während im ir-Bereich praktisch nur in CCl_4 als Lösungsmittel gemessen werden kann, stehen im uv-vis-Bereich zahlreiche Lösungsmittel zur Verfügung, d.h. in diesem Bereich kann die Lösungsmittelabhängigkeit der H-Brückenassoziation studiert werden.

Da über derartige Untersuchungen in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet werden wird, soll auf eine weitergehende Diskussion der hier mitgeteilten Ergebnisse zunächst verzichtet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlichst danken.

LITERATUR

- [1] J. JUFFERNBRUCH und H. -H. PERKAMPUS, *Spectrochim. Acta* **39A**, 905 (1983).
- [2] J. JUFFERNBRUCH und H. -H. PERKAMPUS, *Spectrochim. Acta* **36A**, 485 (1980).
- [3] J. JUFFERNBRUCH und H. -H. PERKAMPUS, *Spectrochim. Acta* **36A**, 477 (1980).

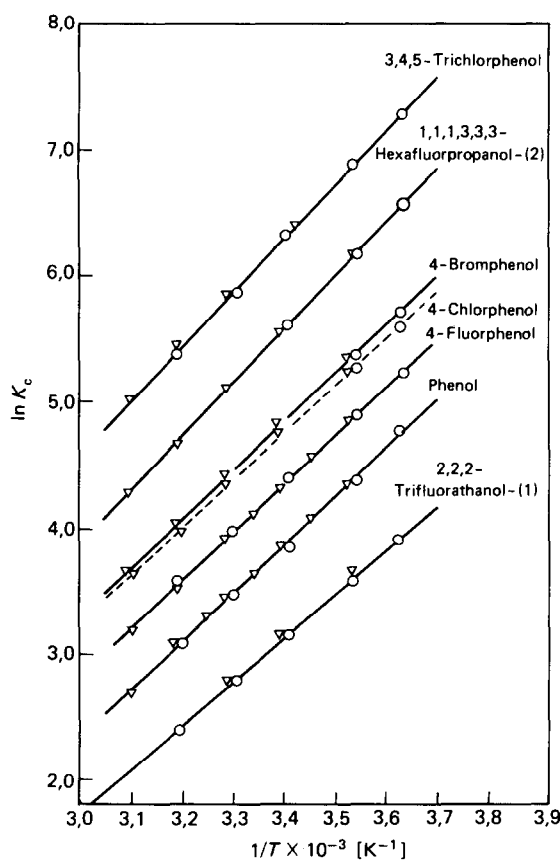


Abb. 2. $\ln K_c$ als $f(1/T)$ für die untersuchten Assoziationsgleichgewichte (—o—) uv-spektroskopisch ermittelte Werte, (—Δ—) ir-spektroskopisch ermittelte Werte.